

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-367785

(43)Date of publication of application : 20.12.2002

(51)Int.Cl. H05B 33/22
H05B 33/14

(21)Application number : 2001-173611

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 08.06.2001

(72)Inventor : TOMINAGA TAKESHI
MAKIYAMA AKIRA
KOHAMA TORU

(54) LUMINOUS ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminous element with good thermal stability, good electric energy utilization efficiency and with good color purity.

SOLUTION: With a luminous element having a sequentially laminated structure at least of a positive electrode, a luminous layer, an electron transport layer and a negative electrode, the relation among the hole transport layer, the luminous layer and the electron transport layer is $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ and $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$. A main material composing the luminous layer and the electron transport layer is made of an organic compound with sublimable property, and a main material composing the electron transport layer is an organic compound with molecular weight of not less than 400. [Ea: electron affinity (eV), Ip: ionization potential (eV), HTL: hole transport layer, EML: luminous layer, and ETL: electron transport layer].

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-367785
(P2002-367785A)

(43) 公開日 平成14年12月20日 (2002. 12. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B 3 K 0 0 7
33/14		33/14	D
			B

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-173611(P2001-173611)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年6月8日(2001.6.8)	(72) 発明者	富永 剛 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	根山 暁 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
		(72) 発明者	小濱 亨 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】
【課題】熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が
高く、色純度に優れた発光素子を提供する。
【解決手段】少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、電
子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子
において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層は $E_a(HTL) < E_a(EML)$ および $I_p(EML) < I_p(ETL)$ の関係にあり、発光層および電子輸送層を主
に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、
さらに電子輸送層を主に構成する材料は分子量400以
上の有機化合物であることを特徴とする発光素子。(こ
こで、 E_a : 電子親和力 (eV)、 I_p : イオン化ポテ
ンシャル (eV)、HTL : 正孔輸送層、EML : 発光
層、ETL : 電子輸送層である)

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層は $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ および $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$ の関係にあり、発光層および電子輸送層を主に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、さらに電子輸送層を主に構成する材料は分子量400以上の有機化合物であることを特徴とする発光素子。（ここで、 E_a ：電子親和力（eV）、 I_p ：イオン化ポテンシャル（eV）、HTL：正孔輸送層、EML：発光層、ETL：電子輸送層である）

【請求項2】前記電子輸送層を主に構成する有機化合物のガラス転移温度が70℃以上であることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項3】発光層が少なくとも2種類以上の有機化合物から構成されることを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【請求項4】発光素子がマトリクスおよび／またはセグメント方式によって表示するディスプレイを構成することを特徴とする請求項1記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気エネルギーを光に変換できる素子であって、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、照明、インテリア、標識、看板、電子写真機、光信号発生器などの分野に利用可能な発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】陰極から注入された電子と陽極から注入された正孔が両極に挟まれた有機蛍光体内で再結合する際に発光するという有機積層薄膜発光素子の研究が近年活発に行われている。この素子は、薄型、低駆動電圧下での高輝度発光、蛍光材料を選ぶことによる多色発光が特徴であり注目を集めている。

【0003】この研究は、コダック社のC. W. Tangらが有機積層薄膜素子が高輝度に発光することを示して以来（Appl. Phys. Lett. 51（12）21, p. 913, 1987）、多くの研究機関が検討を行っている。コダック社の研究グループが提示した有機積層薄膜発光素子の代表的な構成は、ITOガラス基板上に正孔輸送性のジアミン化合物、発光層である8-ヒドロキシキノリンアルミニウム、そして陰極としてMg:Agを順次設けたものであり、10V程度の駆動電圧で1000cd/m²の緑色発光が可能であった。

【0004】この有機積層薄膜発光素子の構成については、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の他に、電子輸送層を適宜設けたものが知られている。正孔輸送層とは陽極より注入された正孔を発光層に輸送する機能を有し、一方の電子輸送層は陰極より注入された電子を発

光層に輸送する。これらの層を発光層と両極の間に挿入することにより、発光効率、耐久性が向上することが知られている。これらを用いた素子構成の例として、陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極、陽極／発光層／電子輸送層／陰極などが挙げられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来、電子輸送材料は数少ない既存材料を用いても、発光材料と相互作用を起こす、もしくは電子輸送材料自体の発光が混在する等の理由で所望の発光色が得られなかったり、高効率発光が得られるものの耐久性が短い等の問題があった。例えば、特定のフェナントロリン誘導体は高効率発光を示すものの、長時間の通電により結晶化し、薄膜が白濁化する問題がある。また、発光効率および耐久性に比較的良好な特性を示すものとして、キノリノール金属錯体やベンゾキノリノール金属錯体があるが、これらはこの材料自身に高い青緑～黄色での発光能力があるために、電子輸送材料として用いた際に、これらの材料自身の発光が混在して色純度が悪化する恐れがある。また、正孔輸送層、発光層および電子輸送層の電子親和力および／あるいはイオン化ポテンシャルの好ましい関係については種々の報告があるが、これらの報告に用いられている電子輸送材料は熱的に不安定であったり、電子輸送能力が不十分なために、発光効率、色純度、耐久性のいずれかの点で満足いく特性が得られていなかった。

【0006】本発明は、かかる従来技術の問題を解決し、熱的安定性に優れ、発光効率が高く、高輝度で色純度に優れた発光素子を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は少なくとも陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極が順に積層された構造を有する発光素子において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層は $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ および $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$ の関係にあり、発光層および電子輸送層を主に構成する材料が昇華性を有する有機化合物からなり、さらに電子輸送層を主に構成する材料は分子量400以上の有機化合物であることを特徴とする発光素子である。（ここで、 E_a ：電子親和力（eV）、 I_p ：イオン化ポテンシャル（eV）、HTL：正孔輸送層、EML：発光層、ETL：電子輸送層である）

【0008】

【発明の実施の形態】本発明において陽極は、光を取り出すために透明であれば酸化錫、酸化インジウム、酸化錫インジウム（ITO）などの導電性金属酸化物、あるいは金、銀、クロムなどの金属、ヨウ化銅、硫化銅などの無機導電性物質、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマーなど特に限定されるものでないが、ITOガラスやネサガラスを用いることが特

に望ましい。透明電極の抵抗は素子の発光に十分な電流が供給できればよいので限定されないが、素子の消費電力の観点からは低抵抗であることが望ましい。例えば300Ω/□以下のITO基板であれば素子電極として機能するが、現在では10Ω/□程度の基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ITOの厚みは抵抗値に合わせて任意に選ぶ事ができるが、通常100~300nmの間で用いられることが多い。また、ガラス基板はソーダライムガラス、無アルカリガラスなどが用いられ、また厚みも機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、0.5mm以上あれば十分である。ガラスの材質については、ガラスからの溶出イオンが少ない方がよいので無アルカリガラスの方が好ましいが、SiO₂などのバリアコートをしたソーダライムガラスも市販されているのでこれを使用できる。さらに、陽極が安定に機能するのであれば、基板はガラスである必要はなく、例えばプラスチック基板上に陽極を形成しても良い。ITO膜形成方法は、電子線ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【0009】陰極は、電子を本有機物層に効率良く注入できる物質であれば特に限定されないが、一般に白金、金、銀、銅、鉄、錫、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムなどがあげられる。電子注入効率をあげて素子特性を向上させるためにはリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、セシウム、ストロンチウムまたはこれら低仕事関数金属を含む合金が有効である。しかし、これらの低仕事関数金属は、一般に大気中で不安定であることが多く、例えば、有機層に微量のリチウムやセシウム、マグネシウム（真空蒸着の膜厚計表示で1nm以下）をドーピングして安定性の高い電極を使用する方法が好ましい例として挙げることができるが、フッ化リチウムのような無機塩の使用も可能であることから特にこれらに限定されるものではない。更に電極保護のために白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属を用いた合金、そしてシリカ、チタニア、窒化ケイ素などの無機物、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、炭化水素系高分子などを積層することが好ましい例として挙げられる。これらの電極の作製法も抵抗加熱、電子線ビーム、スパッタリング、イオンブレーティング、コーティングなど導通を取ることができれば特に制限されない。

【0010】正孔輸送層とは陽極から正孔が注入され、さらに正孔を輸送することを司る層であり、正孔輸送性材料として具体的にはN、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン、N、N'-ビス(1-ナフチル)-N、N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-

1,1'-ジアミンなどのトリフェニルアミン類、ビス(N-アリルカルバゾール)またはビス(N-アルキルカルバゾール)類、ビラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ジスチリル誘導体、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシランなどが挙げられるが、素子作製に必要な薄膜を形成し、陽極から正孔が注入できて、さらに正孔を輸送できる化合物であれば特に限定されるものではない。これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合あるいは積層して用いて層を形成しても良い。さらに、それ自身は正孔輸送能を有さないが、正孔輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上など種々の目的で有機化合物や無機化合物、金属錯体を正孔輸送材料に添加して正孔輸送層を形成しても良い。

【0011】発光層とは実際に発光物質が形成される層であり、発光材料は1種類の有機化合物のみから構成されてもよいし、2種以上の有機化合物からなる混合層でもよいが、発光効率、色純度および耐久性の向上の点からは2種以上の有機化合物から構成される方が好ましい。2種以上の有機化合物からなる組み合わせとしてホスト材料とドーバント材料の組み合わせを挙げることができる。この場合、ホスト材料は発光層の薄膜形成能および電荷輸送能を主に担い、一方のドーバント材料は発光能を主に担い、その発光機構にはエネルギー移動型とキャリアトラップ型が提唱されている。エネルギー移動型では、両極より注入された電荷がホスト層内で再結合して、ホスト材料が励起され、励起ホスト材料からドーバント材料にエネルギー移動が起こり、最終的にドーバント材料からの発光を得るものである。一方のキャリアトラップ型ではホスト層中を移動してきたキャリアが直接ドーバント材料上で再結合し、励起されたドーバントが発光するものである。いずれにせよ発光能を担うドーバント材料に溶液状態で高色純度、高蛍光量子収率のものをを用いることにより、高色純度、高効率の発光を得ることができる。さらに、ドーバント材料の添加により膜形成の母体をなすホスト層の膜質が結晶性低減の方向に働く場合があり、この場合には耐久性も向上する。

【0012】このようなホスト材料とドーバント材料の組み合わせを用いる場合、ドーバント材料はホスト材料の全体に含まれていても、部分的に含まれていても、いずれであってもよい。さらに、ドーバント材料は積層されていても、分散されていても、いずれであってもよい。また、ドーピング量は、多すぎると濃度消光現象が起きるため、ホスト物質に対して10重量%以下で用いることが好ましく、更に好ましくは2重量%以下である。

【0013】さらに、耐久性向上の観点から発光能は担

わずに、膜質変化あるいは過剰なキャリアをトラップする目的でドーバント材料を添加する場合もある。この場合のドーピング条件についても上記と同様である。

【0014】単独で発光層を形成する場合の有機化合物あるいはホストおよびドーバント材料の組み合わせにおけるホスト材料としては具体的に以下のものを挙げることができる。アントラセンやピレン、ペリレンなどの縮合環誘導体、ピラジン、ナフチリジン、キノキサリン、ピロロピリジン、ビリミジン、チオフェン、チオキサテンなどの複素環誘導体、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体、などのキノリノール金属錯体、ベンゾキノリノール金属錯体、ビビリジン金属錯体、ローダミン金属錯体、アゾメチン金属錯体、ジスチリルベンゼン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、スチルベン誘導体、アルダジン誘導体、クマリン誘導体、フタルイミド誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、ピロロピロール誘導体、シクロペンタジエン誘導体、イミダゾール誘導体やオキサゾール誘導体、チアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体などのアゾール誘導体およびその金属錯体、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾールなどのベンズアゾール誘導体およびその金属錯体、トリフェニルアミン誘導体やカルバゾール誘導体などのアミン誘導体、メロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、トリス(2-フェニルビリジン)イリジウム錯体などのりん光材料、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリバラフェニレン誘導体、そして、ポリチオフェン誘導体などが使用できる。

【0015】ドーバント材料としては、従来から知られている、アントラセン、ペリレンなどの縮合多環芳香族炭化水素、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリンを始めとするクマリン誘導体、ビス(ジイソプロピルフェニル)ペリレンテトラカルボン酸イミドなどのナフタルイミド誘導体、ペリノン誘導体、アセチルアセトンやベンゾイルアセトンとフェナントロリンなどを配位子とするEu錯体などの希土類錯体、ジシアノメチレンピラン誘導体、ジシアノメチレンチオピラン誘導体、マグネシウムフタロシアニン、アルミニウムクロロフタロシアニンなどの金属フタロシアニン誘導体、ボルフィリン誘導体、ローダミン誘導体、テアザフラビン誘導体、クマリン誘導体、オキサジン化合物、チオキサテン誘導体、シアニン色素誘導体、フルオレセイン誘導体、アクリジン誘導体、キナクリドン誘導体、ピロロピロール誘導体、キナゾリン誘導体、ピロロピリジン誘導体、スクアリウム誘導体、ビオラントロン誘導体、フェナジン誘導体、アクリドン誘導体、シアザフラビン誘導体、ピロメテン誘導体およびその金属錯体、フェノキサジン誘導体、フェノキサゾン誘導体、チアジアゾロピレン誘導体、トリス(2-フェニルビリジン)イリジウム錯体な

どのりん光材料が知られているが、これらは単独で用いてもよいし、複数の誘導体を混合して用いても良い。

【0016】電子輸送層とは陰極から電子が注入され、さらに電子を輸送することを司る層であり、電子注入効率が高く、注入された電子を効率良く輸送することが望ましい。しかしながら、正孔と電子の輸送バランスを考えた場合に、陽極からの正孔が再結合せずに陰極側へ流れるのを効率よく阻止できる役割を主に果たす場合には、電子輸送能力がそれ程高くなくても、発光効率を向上させる効果は電子輸送能力が高い材料と同等に有する。したがって、本発明における電子輸送層は、正孔の移動を効率よく阻止できる正孔阻止層も同義のものとして含まれる。

【0017】本発明の電子輸送層を主に構成する材料は分子量が400以上の有機化合物からなる。分子量が400以上でないと効率よく電子を輸送できても、電子輸送層が熱的に不安定で結晶化しやすくなり、長時間の通電に対して安定な発光が得られない。分子量が400以上であれば安定な発光が得られるが、さらに好ましくは600以上である。さらに、有機化合物の熱的安定性の指標として、ガラス転移温度が挙げられ、ガラス転移温度が高いほど熱的に安定なアモルファス薄膜を与えることができる。本発明の電子輸送層を主に構成する材料はガラス転移温度が70℃以上であることが好ましく、より好ましくは90℃以上であり、さらに好ましくは110℃以上である。また、結晶化しづらい膜を与えるという観点からは冷結晶化温度が高い方が好ましく、具体的には120℃以上であることが好ましく、より好ましくは150℃以上、さらに好ましくは180℃以上である。さらに、極めて結晶化しづらい膜を与えるという点からは冷結晶化温度が観測されないことが好ましい。ここでいう観測されないとは、試料のガラス転移温度や冷結晶化温度を測定する際に、ある一定の速度で試料を昇温したときの場合であり、ガラス転移温度以上の温度で試料を長時間保持した場合に結晶化が観測されるか否かを意味するものではない。尚、本発明では示差走査熱量計を用いて温度変調DSC法により粉末試料を測定した値を採用している。

【0018】このような電子輸送層を構成する有機化合物の化学構造としては、チオフェンジオキサイド、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、チアゾール、チアジアゾール、ビリジン、ビリダジン、ビリミジン、ビリミドン、ピラジン、トリアジンなどの芳香複素環やベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、スチレン、スチルベンなどの芳香族炭化水素のような電子輸送能を有する母骨格となりうるものやこれらの母骨格にビニル基、カルボニル基、カルボキシ基、アルデヒド基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン、スルホン、リンオキサイドなどの電子輸送能を有する官能基を

修飾したものが含まれていればどのような化学構造を有していても良いが、電子輸送能を維持しつつ上記の熱的安定性を有するには該有機化合物が複数の母骨格を含み、複数の母骨格が共役結合、芳香族炭化水素、芳香複素環により連結されていることが好ましい。母骨格は連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良い。一方の連結基も同様に連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良く、また1種類でもこれらを混合したものでも良い。このような有機化合物の中でも、電子輸送能力や正孔阻止能力が高いことから、母骨格に少なくとも1個以上のビリジン環が含まれていることが好ましく、より好ましくはビリジン環がベンゼンあるいはビリジンと縮合したキノリンあるいはナフチリジンであり、さらに好ましくはキノリンがベンゼンやビリジンと縮合したベンゾキノリンやフェナントロリンである。これらの母骨格は連結に使われる箇所以外が置換されていても無置換でも良い。また、ビリジン環以外にもリンオキサイドを同様に好ましい母骨格として挙げることができる。

【0019】本発明における電子輸送層は上記有機化合物一種のみに限る必要はなく、複数の材料を混合あるいは積層して層を形成してもよい。さらに、それ自身は電子輸送能を有さないが、電子輸送層全体の輸送能や熱的安定性、電気化学的安定性の向上など種々の目的で有機化合物や無機化合物、金属錯体を電子輸送材料に添加して電子輸送層を形成しても良い。

【0020】本発明の正孔輸送層、発光層、電子輸送層は $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ および $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$ の関係にあり、各層を主に構成する材料や添加物などはこれらの関係を満たすように上記の化合物群の中から適切に選択されなければならない。ここで、 E_a ：電子親和力 (eV)、 I_p ：イオン化ポテンシャル (eV)、HTL：正孔輸送層、EML：発光層、ETL：電子輸送層である。

【0021】 $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ の関係により陰極より注入された電子が発光層内で再結合せずに陽極側に流れるのを効率よく阻止でき、一方 $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$ の関係により陽極より注入された正孔が発光層内で再結合せずに陰極側に流れるのを効率良く阻止できることができ、全体として発光効率を向上させる。さらに、正孔輸送層および電子輸送層自体が発光することもないために、発光層のみからの高色純度発光が得られる。 $E_a(\text{HTL}) < E_a(\text{EML})$ および $I_p(\text{EML}) < I_p(\text{ETL})$ を満たせば十分効果はあるが、高温下での動作環境などを考慮すると、より好ましくは二層の差が0.1 eV以上であり、さらに好ましくは0.2 eV以上である。

【0022】尚、電子親和力およびイオン化ポテンシャルの絶対値は測定条件等により異なることが報告されているが、本発明においては次のようにして得られた値を

用いた。各層の単独層を別途ITOガラス基板および石英ガラス基板上に真空蒸着で作製し、ITOガラス基板上の薄膜を用いて大気雰囲気型紫外線光電子分析装置 (AC-1、理研計器(株)製) によりイオン化ポテンシャルを測定した。この際、イオン化ポテンシャル値は試料の状態により変化することが考えられる。従って、正孔輸送層、発光層、電子輸送層のいずれかが2種以上の材料からなる混合層の場合には、その層を形成する主な構成材料の単独層ではなく、混合層自体のイオン化ポテンシャル値を測定する必要がある。一方の電子親和力は、石英ガラス基板上の薄膜を用いて測定した紫外・可視吸収スペクトルから見積もったエネルギーギャップ値とイオン化ポテンシャル値より算出した。

【0023】以上の発光層および電子輸送層を主に構成する有機化合物は昇華性を有する。ここでいう昇華性とは、固体が液体を経ずに気化するという厳密な意味ではなく、真空中で加熱したときに分解することなく揮発し、薄膜形成が可能であるという広義の意味で用いている。本発明における発光素子は積層構造を有するが、昇華性を有する有機化合物であれば真空蒸着法などのドライプロセスにより積層構造の形成が容易である。また、発光層内にドーピング層を形成する場合においても、ホスト材料との共蒸着法やホスト材料と予め混合してから同時に蒸着する方法を用いることにより制御性に優れたドーピング層が形成できる。さらに、マトリクスおよび/またはセグメント方式で表示するディスプレイなどを構成する際に所望のパターン化された発光を得る必要があるが、昇華性を有する有機化合物であればドライプロセスでのパターニング形成により容易にパターニングできる。

【0024】尚、本発明の発光素子は陽極側から順に積層していく方法で作製するのが好ましいため、正孔輸送層はマトリクスやセグメント方式で表示するディスプレイなどを構成する際にもパターニングする必要がない。従って、本発明における正孔輸送層はドライプロセスおよび/またはウェットプロセスのいずれを用いて形成してもよく、昇華性を有していても有していなくても良い。

【0025】また、本発明における発光層および電子輸送層を主に構成する材料とは、各層の薄膜状態の性質がその材料により決定されているということである。例えばホストおよびドーパント材料の組み合わせからなる発光層では、発光層を主に構成する材料とはホスト材料のことを意味する。

【0026】各層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、分子積層法、コーティング法など特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着が特性面で好ましい。層の厚みは、発光物質の抵抗値にもよるので限定することはできないが、1~1000 nmの間から選ばれる。

10

20

30

40

50

【0027】電気エネルギーとは主に直流電流を指すが、パルス電流や交流電流を用いることも可能である。電流値および電圧値は特に制限はないが、素子の消費電力、寿命を考慮するとできるだけ低いエネルギーで最大の輝度が得られるようにするべきである。

【0028】本発明におけるマトリクスとは、表示のための画素が格子状に配置されたものをいい、画素の集合で文字や画像を表示する。画素の形状、サイズは用途によって決まる。例えばパソコン、モニター、テレビの画像および文字表示には、通常一辺が300μm以下の四角形の画素が用いられるし、表示パネルのような大型ディスプレイの場合は、一辺がmmオーダーの画素を用いることになる。モノクロ表示の場合は、同じ色の画素を配列すればよいが、カラー表示の場合には、赤、赤、緑、青の画素を並べて表示させる。この場合、典型的にはデルタタイプとストライプタイプがある。そして、このマトリクスの駆動方法としては、線順次駆動方法やアクティブマトリクスのどちらでもよい。線順次駆動の方が構造が簡単であるという利点があるが、動作特性を考慮した場合、アクティブマトリクスの方が優れる場合があるので、これも用途によって使い分けることが必要である。

【0029】本発明におけるセグメントタイプとは、予め決められた情報を表示するようにパターンを形成し、決められた領域を発光させることになる。例えば、デジタル時計や温度計における時刻や温度表示、オーディオ機器や電磁調理器などの動作状態表示、自動車のパネル表示などがあげられる。そして、前記マトリクス表示とセグメント表示は同じパネルの中に共存していてもよい。

【0030】本発明の発光素子はバックライトとしても好ましく用いられる。バックライトは、主に自発光しない表示装置の視認性を向上させる目的に使用され、液晶表示装置、時計、オーディオ装置、自動車パネル、表示板、標識などに使用される。特に液晶表示装置、中でも薄型化が課題となっているパソコン用途のバックライトとしては、従来方式のものが蛍光灯や導光板からなっているため薄型化が困難であることを考えると、本発明における発光素子を用いたバックライトは薄型、軽量が特徴になる。

【0031】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

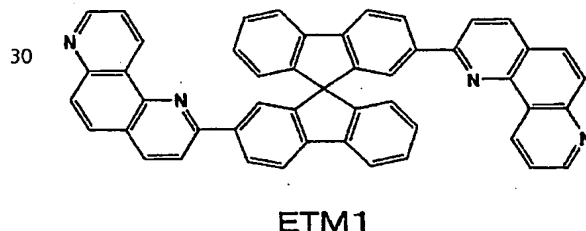
【0032】実施例1

ITO透明導電膜を150nm堆積させたガラス基板（旭硝子（株）製、15Ω/□、電子ビーム蒸着品）を30×40mmに切断、エッチングを行った。得られた基板をアセトン、“セミコクリン56”で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソブ

ロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が 1×10^{-5} Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まず第一の正孔注入輸送層として銅フタロシアニン（CuPc）を10nm蒸着し、引き続いて第二の正孔輸送層としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス（1-ナフチル）-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン（α-NPD）を50nm積層した。さらに、引き続いて発光層としてトリス（4-ヒドロキシフェニル）アルミニウム（III）（AlPhq3）を25nmの厚さに蒸着した。ついで電子輸送層として下記に示すETM1を25nmの厚さに積層した。引き続いてリチウムを0.2nmドーピングし、最後にアルミニウムを150nm蒸着して陰極とし、5×5mm角の素子を作製した。発光層と接する第二の正孔輸送層の電子親和力は2.44eV、発光層の電子親和力は3.21eV、発光層のイオン化ポテンシャルは5.82eV、電子輸送層のイオン化ポテンシャルは6.18eVである。また、ETM1の分子量は672である。この発光素子からは、15Vの印加電圧で、発光ピーク波長が556nmのAlPhq3に基づく黄緑色発光が得られ、発光輝度は10000cd/m²であった。また、この発光素子の通電後100時間経過後の初期輝度保持率は80%であり、均質な発光面を維持していた。

【0033】

【化1】

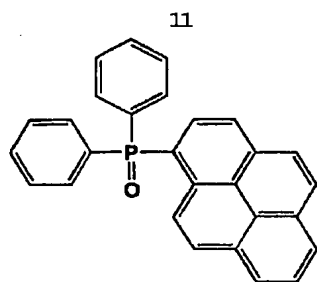


【0034】実施例2

電子輸送層として下記に示すETM2を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。電子輸送層のイオン化ポテンシャルは5.99eV、ETM2の分子量は401、ガラス転移温度は71℃、冷結晶化ピーク温度は129℃である。この発光素子からは、15Vの印加電圧で、発光ピーク波長が556nmのAlPhq3に基づく黄緑色発光が得られ、発光輝度は12000cd/m²であった。また、この発光素子の通電後100時間経過後の初期輝度保持率は80%であり、均質な発光面を維持していた。

【0035】

【化2】



ETM2

【0036】比較例1

電子輸送層としてトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(A1q3)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。A1q3のイオン化ポテンシャルは5.79 eV、分子量は459である。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が556 nmのA1Phq3に基づく黄緑色発光が得られ、発光輝度は9000 cd/m²であった。

【0037】比較例2

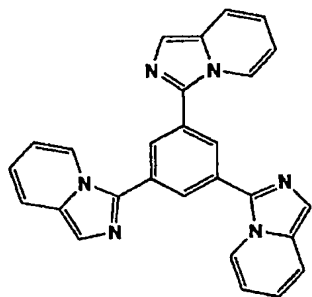
電子輸送層として2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)を用いた以外は実施例1と全く同様にして発光素子を作製した。BCPのイオン化ポテンシャルは6.2 eV、分子量は360である。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が556 nmのA1Phq3に基づく黄緑色発光が得られ、発光輝度は11000 cd/m²であった。しかしながら、この発光素子の通電後100時間経過後の初期輝度保持率は50%以下であり、発光面にはムラが見られた。

【0038】実施例3

発光層として下記に示すEM1を用いた以外は実施例2と全く同様にして発光素子を作製した。発光層の電子親和力は2.65 eV、イオン化ポテンシャルは5.71 eVである。この発光素子からは、15 Vの印加電圧で、発光ピーク波長が470 nmのEM1に基づく青色発光が得られ、発光輝度は3200 cd/m²であった。

【0039】

【化3】



EM1

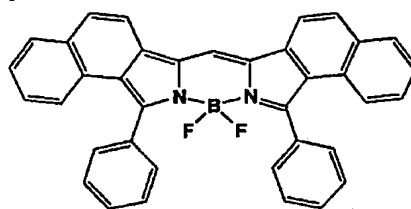
10

【0040】実施例4

発光層部分をホスト材料として1,4-ジケト-2,5-ビス(3,5-ジメチルベンジル)-3,6-ビス(4-エチルフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール、ドーバント材料として下記に示すEM2を用いて、ドーバントが1.0 wt%になるように15 nmの厚さに共蒸着した以外は実施例2と全く同様にして発光素子を作製した。発光層の電子親和力は3.49 eV、イオン化ポテンシャルは5.78 eVである。この発光素子からは、14 Vの印加電圧で、発光ピーク波長640 nmのドーバント材料に基づく赤色発光が得られ、発光輝度は5000 cd/m²であった。

【0041】

【化4】



EM2

【0042】比較例3

電子輸送層としてA1q3を用いる以外は実施例4と全く同様にして発光素子を作製した。この発光素子からは、14 Vの印加電圧で赤色発光は得られず、640 nmの発光ピーク波長と共に535 nmの付近にショルダーピークを有する橙色発光となった。

【0043】実施例5

ITO透明導電膜を150 nm堆積させたガラス基板(旭硝子(株)製、15 Ω/□、電子ビーム蒸着品)を30×40 mmに切断、フォトリソグラフィ法によって300 μmピッチ(残り幅270 μm)×32本のストライプ状にパターン加工した。ITOストライプの長辺方向片側は外部との電気的接続を容易にするために1.27 mmピッチ(開口部幅800 μm)まで広げている。得られた基板をアセトン、"セミコクリン56"で各々15分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。続いてイソプロピルアルコールで15分間超音波洗浄してから熱メタノールに15分間浸漬させて乾燥させた。この基板を素子を作製する直前に1時間UV-オゾン処理し、真空蒸着装置内に設置して、装置内の真空度が5×10⁻⁴ Pa以下になるまで排気した。抵抗加熱法によって、まずCuPcを10 nm蒸着し、引き続きα-NPDを50 nm蒸着した。次に発光層部分をホスト材料として1,4-ジケト-2,5-ビス(3,5-ジメチルベンジル)-3,6-ビス(4-エチルフェニル)ピロロ[3,4-c]ピロール、ドーバント材料としてEM2を用いて、ドーバントが1.0 wt%になるように25 nmの厚さに共蒸着した。引き続き電子輸送層

50

13

としてETM2を25nmの厚さに積層した。次に厚さ50 μ mのコパール板にウエットエッチングによって16本の250 μ mの開口部(残り幅50 μ m、300 μ mピッチに相当)を設けたマスクを、真空中でITOストライプに直交するようにマスク交換し、マスクとITO基板が密着するように裏面から磁石で固定した。そしてリチウムを0.5nm有機層にドーピングした後、ア*

14

*ルミニウムを200nm蒸着して32 \times 16ドットマトリクス素子を作製した。本素子をマトリクス駆動させたところ、クロストークなく文字表示できた。

【0044】

【発明の効果】本発明は、熱的安定性に優れ、電気エネルギーの利用効率が高く、色純度に優れた赤色発光素子を提供できるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 BA06 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00